

【246】

氏名	藤 井 弘 保 ふじ い ひろ やす
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 93 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 9 月 28 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	Polymerization of Acetaldehyde (アセトアルデヒドの重合)
論文調査委員	(主 査) 教 授 古 川 淳 二 教 授 小 田 良 平 教 授 吉 田 善 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、アセトアルデヒドの触媒による重合を研究したもので、無定形、結晶およびそのブロックポリマーを得る方法を始めて発見し、その結果を7章にわたって説明している。

元来、アセトアルデヒドはこれを超低温にするとその凍結した固体表面から重合が起こり無定形ポリマーが得られることが古くから知られていたが、その収率も低く、またその重合度を規制することも不可能とされ、長く研究の対象外となっていた。すなわち、この凍結重合には触媒は関係せず特殊の重合とされていた。しかるに著者らはアルミナが有力な触媒であることを見出し、これにより、凍結重合法とは異なる重合方法で無定形のポリマーを得た。また、他の触媒を用いて、結晶性およびそのブロックポリマーの製造に始めて成功した。第1章では無定形ポリマーの製造についてのべている。すなわち、アセトアルデヒドをアルミナ上に液化すると -70°C 位で重合が起こり好収率で、高分子量のポリマーが得られることが見出された。得られたポリマーは無定形でゴム状、分子量は数百万に達している。アルミナの活性はその焼成温度とともに上昇するが、 $1,000^{\circ}\text{C}$ を超えるとその活性を失うことより、 γ -アルミナ上の活性の水酸基による重合と考えている。また、このときアセトアルデヒドがアルミナ上に吸着して重合を引き起していることも明らかにした。すなわち、吸着されたアセトアルデヒドの赤外吸収スペクトルがシフトしていることを指摘している。

第2章ではアセトアルデヒドの立体規則性重合をとりあつかっている。著者はトリエチルアルミニウムのような有機金属化合物が触媒となり、結晶性のポリアセトアルデヒドを生ずることを見出したが、その発表は Natta 教授の発見と同時に行なわれた。この場合、真の触媒種はトリエチルアルミニウムとアセトアルデヒドとの反応で生ずるアルミニウムアルコキッドであることも明らかにした。すなわち別につくった種々の金属アルコキッドもまた有力な重合触媒となる。この重合反応とアルデヒドの他の反応すなわちメヤワイン・ポンドルフ還元やチシュチェンコ反応との関連にも言及している。

第3章はステレオブロックポリマーの研究についてのべている。アルミニウムアルコキッドに相当量の

水を加えて処理してつくった触媒によると結晶性部分と無定形部分の両方をふくむことが見出された。この場合ポリマーの溶解度、分別部分の赤外吸収スペクトルより両者が結合したブロックポリマーであると結論している。アルキル亜鉛で処理したアルミナも同様のブロックポリマーを与えることものをべている。

第4章はアセトアルデヒドの立体規則性重合の機構に関する研究をのべている。トリエチルアルミニウムとアルコールとの反応で得られるアルミニウムモノアルコキシドが重合触媒となるが、このときアルコールの種類を変えると得られる触媒の立体規制能力が大きく変ることが見出された。すなわち、分枝アルコールは立体規制能力が大きく、とくに α 位分枝の第2アルコールや第3アルコールでは極めて高い結晶性のポリマーを与える。またポリマーの結晶部分の割合の他に、結晶性ポリマーはX線的にもその結晶化度が高くなることを見出された。この関係はジアルコキシドおよびトリアルコキシドでも同様であることが確認された。

第5章は重合の開始機構に関する研究をとりあつかっている。トリエチルアルミニウムとアルデヒドとの反応でジエチルアルミニウムの第2ブチルアルコキシドを生ずることを、生成物の加水分解物のガスクロマトグラフ分析で明らかにした。このとき重合条件ではモノアルコキシドになっていることを反応により発生するエタンのガス分析より確めている。このようにトリエチルアルミニウム触媒の活性種がアルミニウムジエチルモノアルコキシドであることを明らかにしたが、この活性種が熟成により活性ならびに立体規制力を著しく変えることも指摘している。その原因はアルミニウムアルコキシドの会合によるものべている。

第6章はトリエチルアルミニウム—水系触媒によるアルデヒドの重合についてのべている。この系では結晶性ポリマーと無定形ポリマーの混合物が得られるが、その割合は添加水量による。水のモル比が0.4で結晶性ポリマーは最大となり、1.2では無定形ポリマーが最大となる。この触媒種をその赤外吸収スペクトルより研究しているが、前者は $[(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2]_2$ であること、後者はアルミナに近いことを明らかにした。

第7章は2段重合によるアセトアルデヒドとアルキレンオキシドとのブロック共重合の研究である。トリエチルアルミニウム—水系触媒により2段重合でブロックポリマーを得ることに成功し、その詳細についてのべている。プロピレンオキシドやエピクロロヒドリンがこの方法によりアセトアルデヒドとブロックポリマーをつくり、ポリマーの熱安定がかなり向上することを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

カルボニル化合物の重合はホルムアルデヒドの重合以外はほとんど知られていなかった。アセトアルデヒドの重合についても、これを凍結するとその一部が重合体となることが古く知られていたが、これをとくに研究する者がなかった。この凍結による重合では触媒による重合の調節が不可能とされていたためである。著者はアルミナ表面でアセトアルデヒドが重合することを発見し、凍結によらない触媒重合が可能なることをはじめて発見した。この方法によると収率、重合度とも著しく高くすることができる。その重合機構は一般のいわゆる配位イオン重合であって、重合触媒の開発にも多くの可能性をふくんでいる。事実、アルミナによる重合では無定形のゴム状ポリマーを与えるが、トリエチルアルミニウムを触媒とする

と結晶性ポリマーを与えることが見出された。有機金属化合物を触媒とする方法は Natta, Vogl らもほぼ同時に独立に成功したものであるが、その後、世界各国で多くの報告が見られるようになって来た。著者はこの場合、真の触媒種は有機金属化合物そのものではなく、それとアセトアルデヒドとの反応生成物であるアルキル金属アルコキシドであることを明らかにし、直接種々の金属アルコキシドをつくり、その触媒能を研究し、さらに多くの有効触媒を見出している。また、ポリマーの立体規則性を定める因子は触媒の配位子のアルコシル基の構造にあることを見出した。すなわち分枝アルコールとくに α -分枝のアルコールのアルコキシドが立体規制力の大きい触媒を与えることを詳細な実験より結論している。

トリエチルアルミニウムを水で加水分解して得られる触媒は結晶性ポリマーと無定形ポリマーの混合物を与えることが見出され、その触媒組成と活性との関係から2つの触媒種から成ることを明らかにした。結晶性ポリマーの触媒種は酸化アルミニウムのアルキル化物またはその会合体に相当し、無定形ポリマーの触媒種はアルミナに近い構造のものであることを赤外吸収スペクトル、触媒の分子量、成分の分析から結論している。アルミニウムアルコキシドを部分加水分解して得た触媒は無定形部と結晶部とが結合したブロックポリマーを与えることも見出した。

最後に、著者は重合の開始の素反応を詳しく調べ、トリエチルアルミニウムの1箇のエチル基が速やかにアセトアルデヒドと反応してモノアルコキシドをつくり、これが有効な触媒となることを、分析や重合結果より明らかにし、また、このモノアルコキシドが会合して、触媒の立体規制能力を高めることを見出した。

これを要するに、本論文の研究はアセトアルデヒドの触媒重合をはじめで見出し、有効触媒とポリマーの立体規則性、触媒種の構造、開始反応、重合反応の機構を詳しく研究したもので、重合化学の分野に新しい重要な知見を与えたもので学術上、工業上寄与するところが少なくない。よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。